

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

RECEIVED

08 NOV 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 026 096.6

**Anmeldetag:**

25. Mai 2004

**Anmelder/Inhaber:**

BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:**Verfahren zur Vorbehandlung von zellulosehaltigem  
Textil**IPC:**

D 06 M, D 06 P

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 12. August 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

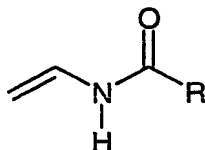
A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'Wehner'.

**Wehner**

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung von zellulosehaltigem Textil, umfassend die folgenden Schritte:

- 5 (a) Behandlung von zellulosehaltigem Textil mit einer Lösung von Polymer oder Copolymer, das erhältlich ist durch  
(a1) Polymerisation oder Copolymerisation von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I,



- 10 wobei

R gewählt wird aus Wasserstoff und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, und

(a2) gegebenenfalls partielle Hydrolyse,

(b) optional Trocknung des behandelten Textils, und

(c) optional Verseifung zumindest eines Anteils der Amidgruppen,

- 15 wobei man mindestens einen der Schritte (a2) und (c) durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man wässrige Lösung von Polymer oder Copolymer einsetzt.

- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel I R für Wasserstoff steht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer oder Copolymer, erhältlich durch Polymerisation oder Copolymerisation von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I, ein M<sub>w</sub> im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g/mol aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer erhältlich ist  
30 durch (a1) Copolymerisation von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I mit mindestens einem weiteren Comonomer, gewählt aus N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol.

Of

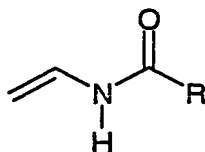
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Polymer oder Copolymer einsetzt, das erhältlich ist durch  
(a1) Polymerisation oder Copolymerisation von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I und  
(a2) anschließende partielle Hydrolyse.
- 10 7. Zellulosehaltiges Textil, vorbehandelt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
- 15 8. Verwendung von zellulosehaltigem Textil, vorbehandelt nach einem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, zur Herstellung von gefärbtem Textil.
- 20 9. Verfahren zur Herstellung von gefärbtem zellulosehaltigem Textil, dadurch gekennzeichnet, dass man vorbehandeltes zellulosehaltiges Textil nach Anspruch 7 mit Reaktiv-, Küpen- oder Direktfarbstoff färbt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Färbeflotte im Bereich von 0 bis 20 g/l eines oder mehrerer anorganischer Salze enthält.
- 25 11. Gefärbtes zellulosehaltiges Textil, erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 9 oder 10.

## Verfahren zur Vorbehandlung von zellulosehaltigem Textil

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vorbehandlung von zellulosehaltigem Textil, umfassend die folgenden Schritte:

- 5 (a) Behandlung von zellulosehaltigem Textil mit einer Lösung von Polymer oder Copolymer, das erhältlich ist durch

- (a1) Polymerisation oder Copolymerisation von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I,



I  
wobei

R gewählt wird aus Wasserstoff und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, und

- (a2) gegebenenfalls partielle Hydrolyse,  
(b) optional Trocknung des behandelten Textils, und  
(c) optional Verseifung zumindest eines Anteils der Amidgruppen,  
15 wobei man mindestens einen der Schritte (a2) und (c) durchführt.

Das Färben von zellulosehaltigem Textil kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen. Üblich sind heute Färbungen mit Reaktiv-, Küpen- oder Direktfarbstoffen. In vielen Fällen beobachtet man jedoch, dass Ausziehgrad, d.h. der Anteil an Farbstoff, der aus der Färbeflotte auf das Textil aufgebracht werden kann, sowie Echtheitsniveau der Färbung zu wünschen übrig lassen.

Insbesondere bei Reaktivfärbungen wird häufig nur ein Ausziehgrad erhalten, der deutlich unterhalb von 80 % liegt. Hervorgerufen ist dieses beispielsweise dadurch, dass es in vielen Fällen nicht gelingt, eine vollständige Reaktion des Reaktivankers mit den OH-Gruppen der Zellulose zu erreichen. Der restliche Farbstoff wird in der Regel über die Kläranlage entsorgt.

Das in vielen Fällen unbefriedigende Echtheitsniveau der Färbung wird insbesondere dadurch verursacht, dass nicht sämtlicher Farbstoff ausreichend fixiert wird. Man beobachtet bei dem Gebrauch von Textil, dass nicht fixierter Farbstoff während der vom Endverbraucher durchgeführten Waschvorgänge ausgewaschen wird. Selbst scheinbar ausreichend fixierter Reaktivfarbstoff kann ausgewaschen werden, wenn die chemische Bindung zwischen Reaktivfarbstoff und Faser während der üblichen Waschprozesse gespalten wird, was neben dem Anbluten der Begleitgewebe auch ein Ausbleichen des gewaschenen Textils zur Folge hat.

## 2

Um das Echtheitsniveau von Färbungen mit insbesondere Reaktivfarbstoffen zu verbessern, werden heute oft kationische Nachbehandlungsmittel für gefärbtes Textil eingesetzt, was aber mit zusätzlichen Prozessschritten im Färbeprozess bzw. in der Ausrüstung verbunden ist und dementsprechend höhere Kosten verursacht.

5

Weiterhin wurde vorgeschlagen, kationische Nachbehandlungsmittel und auch Polyethylenamine vor dem eigentlichen Färbeprozess auf zellulosehaltiges Textil aufzubringen. Dieses Aufbringen bewirkt eine deutlich intensivere Färbung (Bunt-Denim, TI/T 240 d, Juli 1993, BASF Aktiengesellschaft), jedoch kann man in vielen Fällen eine unerwünschte Ringfärbung beobachten, das heißt, einige oder alle Fasern sind nicht gleichmäßig über den Querschnitt, sondern nur an der Oberfläche gefärbt. Bei starker mechanischer Beanspruchung von derartig gefärbten Fasern wird die Färbung leicht mechanisch entfernt, und die Fasern erhalten innerhalb kurzer Zeit ein unerwünschtes Aussehen.

10

15

Aufgabe der vorliegenden Verbindung war es daher, ein Verfahren zur Vorbehandlung von Textil bereit zu stellen, das die Nachteile des Stands der Technik vermeidet und insbesondere gleichmäßig durchgefärbtes Textil verfügbar macht. Weiterhin war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereit zu stellen, durch das Textil gefärbt werden kann, ohne dass es zu hohen Salzfrachten der zu entsorgenden Färbflotten kommt.

20

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

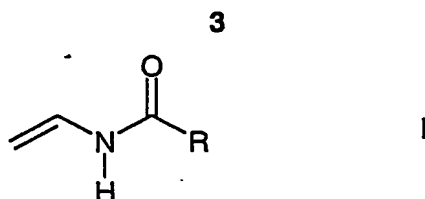
25

30

35

Unter zellulosehaltigem Textil bzw. Textilien sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung zellulosehaltige Textilfasern, zellulosehaltige textile Halb- und Fertigfabrikate und daraus hergestellte Fertigwaren zu verstehen, die neben Textilien für die Bekleidungsindustrie beispielsweise auch Teppiche und andere Heimtextilien sowie technischen Zwecken dienende textile Gebilde umfassen. Dazu gehören auch ungeformte Gebilde wie beispielsweise Flocken, linienförmige Gebilde wie Bindfäden, Fäden, Garne, Leinen, Schnüre, Seile, Zwirne sowie Körpergebilde wie beispielsweise Filze, Gewebe, Vliesstoffe und Watten. Zellulosehaltige Textilien können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise Baumwolle, Wolle oder Flachs, oder Mischgewebe, beispielsweise mit Baumwolle/Polyester, Baumwolle/Polyamid, wobei die Größe des Anteils an Zellulose unkritisch ist.

Erfindungsgemäß behandelt man zellulosehaltiges Textil in einem Schritt (a) mit einer Lösung von Polymer oder Copolymer, das erhältlich ist durch  
(a1) Polymerisation oder Copolymerisation von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I,



wobei

R gewählt wird aus C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, verzweigt oder bevorzugt unverzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl;  
und insbesondere Wasserstoff

und (a2) gegebenenfalls partielle Hydrolyse.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man Copolymere ein, die durch Copolymerisation von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I mit mindestens einem geeignetem Comonomer erhältlich sind, wobei es sich bei Copolymeren um statistische Copolymere, Blockcopolymere und speziell Pfropfcopolymere handeln kann. Geeignete Comonomere sind beispielsweise (Meth)acrylate wie beispielsweise Acrylsäuremethylester, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Ethylmethacrylat, Ethylen, Propylen, 1-Buten oder 1,3-Butadien.

In einer Ausführungsform enthalten Copolymere, die durch Copolymerisation von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I mit mindestens einem geeignetem Comonomer erhältlich sind, mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf Copolymer, an N-Vinylamid der allgemeinen Formel I.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man eine Lösung von Copolymer ein, das erhältlich ist durch Copolymerisation von 20 bis 90 Gew.-% N-Vinylamid der allgemeinen Formel I und 10 bis 80 Gew.-% Comonomer, gewählt aus N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol, und gegebenenfalls anschließende partielle Hydrolyse, wobei Angaben in Gew.-% jeweils auf eingesetztes Copolymer bezogen sind.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man eine Lösung von Copolymer ein, das erhältlich ist durch Copolymerisation von 20 bis 80 Gew.-% N-Vinylamid der allgemeinen Formel I, 10 bis 70 Gew.-% N-Vinylimidazol und 10 bis 70 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und gegebenenfalls anschließende partielle Hydrolyse, wobei Angaben in Gew.-% jeweils auf eingesetztes Copolymer bezogen sind.

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man eine Lösung von Copolymer aus mindestens zwei verschiedenen Monomeren der allgemeinen Formel I ein, wobei es sich bei Copolymeren um statistische Copolymere, Blockcopolymere und speziell Pfropfcopolymere handeln kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man eine Lösung von Homopolymer von N-Vinylformamid ein.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben die in Schritt (a) eingesetzten Polymere oder Copolymere ein Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g/mol, bevorzugt 30.000 bis 400.000 g/mol, bestimmt beispielsweise durch Gelpermeationschromatographie.

15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man in Schritt (a) solches Polymer oder Copolymer ein, das erhältlich ist durch Polymerisation oder Copolymerisation von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I und anschließende partielle Hydrolyse der Amidgruppen, beispielsweise mit verdünnter wässriger Alkalilauge oder verdünnter wässriger Alkalicarbonatlösung oder verdünnter wässriger Säure wie beispielsweise Phosphorsäure oder Schwefelsäure, wobei beispielsweise 60 mol-% oder 20 30 mol-% oder 10 mol-% aller Amidgruppen hydrolysiert sein können.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird wässrige Lösung des Polymers oder Copolymers, erhältlich durch Polymerisation oder Copolymerisation von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I, in einer Konzentration von 0,1 bis 20 Gew.-%, 25 bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf zellulosehaltiges Textil, an gegebenenfalls partiell hydrolysiertem Polymer oder Copolymer ein, erhältlich durch Polymerisation oder Copolymerisation von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I. 30

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann man Schritt (a) ein oder mehrfach durchführen. Dabei können verschiedene Polymere bzw. Copolymere zum Einsatz kommen, von denen mindestens eines durch Polymerisation oder Copolymerisation von N-Vinylamid erhältlich ist. Man kann aber auch jeweils das gleiche Polymer bzw. Copolymer einsetzen, das durch Polymerisation oder Copolymerisation von N-Vinylamid und gegebenenfalls partieller Hydrolyse erhältlich ist. 35

40 Die Behandlung in Schritt (a) kann beispielsweise gemäß einem Ausziehverfahren oder einem Klotzverfahren erfolgen.

## 5

Wünscht man Schritt (a) in der Art eines Ausziehverfahrens durchzuführen, so kann man das vorzubehandelnde zellulosehaltige Textil durch eine vorzugsweise wässrige Flotte ziehen, welches eine Lösung von Polymer bzw. Copolymer, erhältlich durch Polymerisation bzw. Copolymerisation von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I, enthält.  
5 Anschließend zieht man vorzubehandelndes zellulosehaltiges Textil durch Rollen und quetscht überschüssige Lösung ab.

Wünscht man Schritt (a) in der Art eines Klotzverfahrens durchzuführen, so kann man gängige Maschinen verwenden. Bevorzugt sind Foulards, die als wesentliches Element  
10 zwei aufeinandergepresste Rollen enthalten, durch die das vorzubehandelnde zellulosehaltige Textil geführt wird. Oberhalb der Rollen ist Flüssigkeit, enthaltend Lösung von Polymer bzw. Copolymer, erhältlich durch Polymerisation bzw. Copolymerisation von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I, eingefüllt und benetzt das Textil. Durch den Druck wird das Textil abgequetscht und ein konstanter Auftrag gewährleistet. In einer  
15 anderen Ausführungsform des Klotzens arbeitet man mit einem oder mehreren Imprägnierbädern, durch die das zu behandelnde zellulosehaltige Textil gezogen wird. Anschließend daran läuft das Textil durch einen Foulard, und überschüssige Lösung wird abgequetscht.

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man die Vorbehandlung in Schritt (a) in Gegenwart mindestens eines Fixiermittels durch. Als Fixiermittel sind beispielsweise geeignet:

25 Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehyd-Additionsprodukte, gegebenenfalls in Kombination mit anorganischen Salzen wie beispielsweise  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  oder  $NH_4Cl$ , insbesondere Harnstoff-Formaldehyd-Glyoxal-Kondensationsprodukte, deren Hydroxylgruppen partiell oder quantitativ mit beispielsweise Methanol verethert sein können,

30 Kondensationsprodukte von N,N'-Dimethylharnstoff mit Glyoxal,

Isocyanate bzw. ihre Dimere oder Trimere, wie beispielsweise 4,4'-Methylen(diphenylisocyanat) MDI, Hexamethylendiisocyanat HDI, Isophorondiisocyanat, jeweils frei oder blockiert mit beispielsweise 3,5-Dimethylpyrazol, Acetonoxim oder sec.-Butanonoxim, insbesondere trimeres Hexamethylendiisocyanat und trimeres  
35 Isophorondiisocyanat, jeweils frei oder blockiert. Beispiele finden sich in EP-B 0 206 059,

Di-, Tri- und Polyepoxide, gewählt aus beispielsweise mit Epichlorhydrin umgesetzten Diolen, Polyolen, Diaminen, Polyaminen,

40 oligomere Carbodiimine,



6

Di- und Trialdehyde wie beispielsweise Glutardialdehyd, Glyoxal, Dextranpolyaldehyde, sowie Stärkealdehyde, hergestellt beispielsweise nach US 2001-0025102 A1;

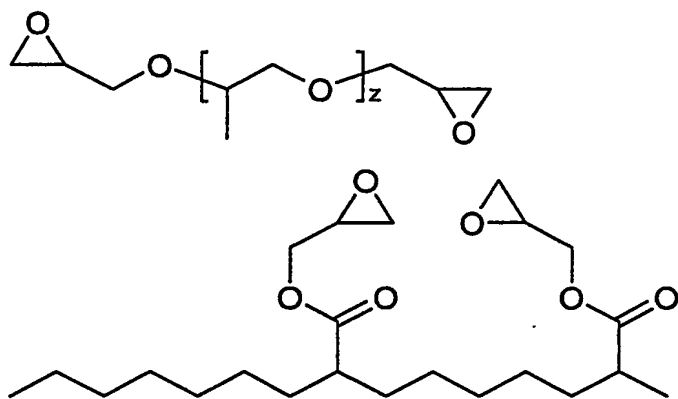
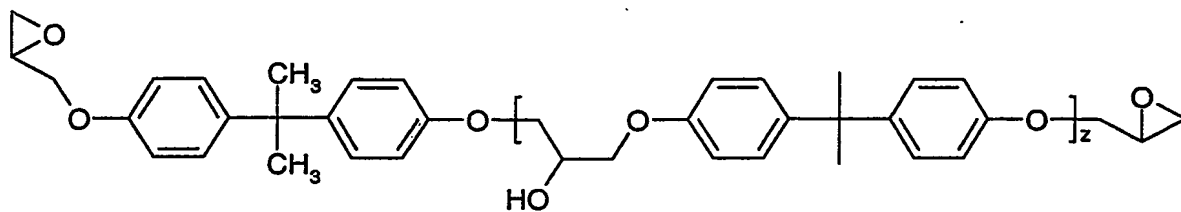
Epoxyasilane, hergestellt beispielsweise nach DE 35 28 006 und DE 41 28 894,

5

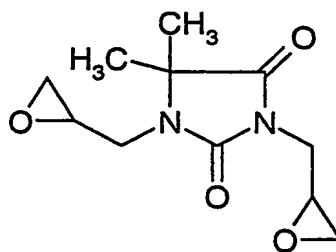
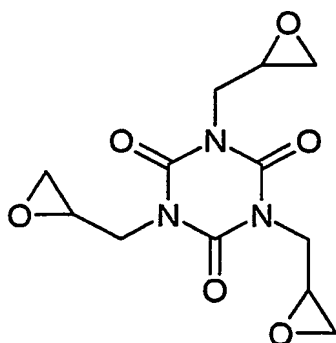
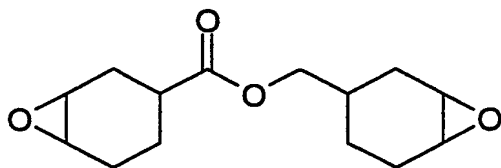
Poly-Alkoxy-carbonyl-Aminoderivate

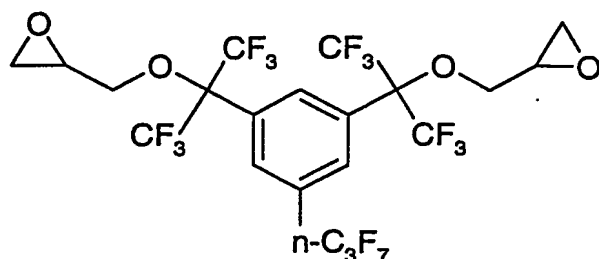
sowie Aziridinverbindungen wie z.B. Trimethylolpropantris-(betaaziridino)-propionat.

10 Ganz besonders bevorzugte Di-, Tri- und Polyepoxide sind



15





wobei z jeweils eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 10 ist.

- 5 Im Anschluss an Schritt (a) kann man gemäß Schritt (a) behandeltes Textil trocknen (b). Diese optional durchzuführende Trocknung (b) kann man in gängigen Apparaturen, beispielsweise Trockenschränken, oder auch an der frischen Luft durchführen. Temperaturen im Bereich von 30°C bis 120°C sind sinnvoll, bevorzugt sind 70 bis 110°C. Die Trockendauer ist üblicherweise abhängig von der Trockentemperatur und vom gewünschten Restfeuchtegehalt und kann im Bereich von 30 Sekunden bis 3 Stunden liegen, jedoch sind auch längere oder kürzere Zeitdauern möglich.

- 15 Wünscht man Schritt (a) mehrfach durchzuführen, so kann man nach jedem einzelnen Behandlungsschritt (a) trocknen oder bevorzugt nur nach dem letzten Behandlungsschritt (a).

- 20 Im optionalen Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens verseift man zumindest einen Anteil der Amidgruppen. Darunter sind die Amidgruppen des oder der gemäß Schritt (a) auf das Textil aufgetragenen Polymere bzw. Copolymere zu verstehen, die durch Polymerisation oder Copolymerisation von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I erhältlich sind.

- 25 Man führt im Rahmen der vorliegenden Erfindung mindestens einen der Schritte (a2) und (c) durch, d.h. man kann zellulosehaltiges Textil mit partiell hydrolysiertem Polymer oder Copolymer von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I behandeln und auf Schritt (c) verzichten, oder man kann Schritt (c) durchführen und auf eine partielle Hydrolyse nach (a2) verzichten.

- 30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung behandelt man zellulosehaltiges Textil mit einer Lösung von Polymer oder Copolymer, das erhältlich ist durch Polymerisation oder Copolymerisation von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I und das man gemäß Schritt (a2) partiell hydrolysiert hat, trocknet optional nach Schritt (b) und verseift anschließend zumindest einen Anteil der Amidgruppen gemäß Schritt (c).

- 35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man Schritt (c) so durch, dass man behandeltes und gegebenenfalls getrocknetes Textil mit verdünnter wässri-

## 8

ger Alkalihydroxidlösung oder verdünnter wässriger Alkalicarbonatlösung behandelt, bevorzugt mit Natronlauge, Kalilauge, Natriumcarbonatlösung oder Kaliumcarbonatlösung. Als Konzentrationen sind beispielsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-% geeignet.

5

In einer Ausführungsform liegt die Temperatur, bei der Schritt (c) durchgeführt wird, im Bereich von Zimmertemperatur bis 90°C, bevorzugt im Bereich von 70 bis 90°C.

10

Die Druckbedingungen von Schritt (c) sind unkritisch, man kann beispielsweise bei Normaldruck arbeiten, aber Drücke von beispielsweise 1,1 bar bis 10 bar sind ebenfalls denkbar.

Schritt (c) kann man in Form eines kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahrens ausführen.

15

In Schritt (c) wird üblicherweise zumindest ein Anteil der Amidgruppen verseift.

20

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verseift man mindestens ein Drittel der Amidgruppen des oder der Polymere bzw. Copolymere aus Schritt (a), bevorzugt mindestens 90 mol-% und besonders bevorzugt mindestens 95 mol-%.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verseift man die Amidgruppen des oder der Polymere bzw. Copolymere aus Schritt (a) quantitativ.

25

Natürlich kann man im Rahmen der vorliegenden Erfindung im Anschluss an Schritt (c) Neutralisationsschritte, vorzugsweise mit organischen Säuren wie beispielsweise Citronensäure, Weinsäure, Adipinsäure oder Bernsteinsäure, durchführen. Auch kann man im Rahmen der vorliegenden Erfindung im Anschluss an Schritt (c) Spül- und Trockenschritte durchführen.

30

Wenn man die erfindungsgemäße Vorbehandlung in Gegenwart von einem oder mehreren Fixiermitteln durchgeführt hat, so ist es bevorzugt, im Anschluss an die Vorbehandlung einen beispielsweise thermischen Fixierschritt (d) anzuschließen. Beispielsweise kann man bei Temperaturen von 150°C bis 190°C über einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 5 Minuten fixieren. Der Fixierschritt (d) ist auf allen in der Textilindustrie üblichen Fixier- und Trocknungsaggregaten, beispielsweise auf Spannrahmen und Trockenschränke, beispielsweise mit Umluft, geeignet.

35

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist zellulosehaltiges Textil, vorbehandelt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Es eignet sich in besonderer Weise zur Herstellung von gefärbtem Textil. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist

40

daher die Verwendung von erfindungsgemäß vorbehandeltem zellulosehaltigen Textil zur Herstellung von gefärbtem Textil.

5 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von gefärbtem Textil, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Färbeverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Färbeverfahren geht aus von erfindungsgemäß vorbehandeltem zellulosehaltigem Textil und umfasst mindestens einen Färbeschritt unter Verwendung von mindestens einem Reaktiv-, Küpen- oder Direktfarbstoff, wobei die Auswahl des oder der Reaktiv-, Küpen- oder Direktfarbstoffe unkritisch ist.

10

Das erfindungsgemäße Färbeverfahren kann beispielsweise bei Normaldruck oder bei Drücken von 1,1 bis 20 bar durchgeführt werden. Bevorzugt ist es, das erfindungsgemäße Färbeverfahren bei Normaldruck durchzuführen.

15

Das erfindungsgemäße Färbeverfahren kann beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von Zimmertemperatur bis 100°C durchgeführt werden, bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 50 bis 90°C. Wünscht man das erfindungsgemäße Färbeverfahren bei Drücken von 1,1 bis 20 bar durchzuführen, sind Temperaturen im Bereich von 100 bis 130°C denkbar.

20

Das erfindungsgemäße Färbeverfahren kann man in wässriger Färbeflotte durchführen, wobei Flottenverhältnis und Konzentration des oder der Reaktiv-, Küpen- oder Direktfarbstoffe in Färberei-üblichen Größenordnungen liegen kann.

25

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens kann man der Färbeflotte übliche Mengen an anorganischen Salzen zusetzen, beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze wie Halogenide, Carbonate oder Sulfate, bevorzugt NaCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Übliche Mengen an anorganischen Salzen können beispielsweise 60 bis 80 g/l Färbeflotte sein.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Färbeflotte im Bereich von 0 bis 20 g/l anorganische Salze wie beispielsweise NaCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, insbesondere bis 15 g/l.

35

Man beobachtet eine verbesserte Auszehrung der Färbeflotte. Führt man Schnitte an erfindungsgemäß gefärbtem Textil durch, so beobachtet man eine gleichmäßige Durchfärbung und praktisch keine Ringfärbung. Auch nach längerer mechanischer Strapazierung und mehreren Wäschen behält erfindungsgemäß gefärbtes Textil eine brillante Färbung. Außerdem ist es möglich, auf den Gebrauch stark Salz-haltiger Färbeflotten zu verzichten und dennoch gute Färbeergebnisse zu erhalten.

40

## 10

Natürlich kann man im Rahmen der vorliegenden Erfindung an den eigentlichen Färbungsschritt noch Färberei-übliche Nachbehandlungsschritte anschließen; beispielhaft seien Nachseifschritte, Spülschritte, Trockenschritte und auch Ausrüstungsschritte genannt.

5

Durch Ausübung des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens erhält man erfindungsgemäßes gefärbtes zellulosehaltiges Textil, das ebenfalls ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist.

- 10 Erfindungsgemäßes gefärbtes zellulosehaltiges Textil ist sehr gut geeignet zur Herstellung von brillant gefärbten strapazierfähigen Substraten, beispielsweise für Hosen, die auch nach mechanischer Beanspruchung und wiederholter Wäsche eine brillante Färbung aufweisen.

- 15 Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.  
Beispiele 1 bis 16 und Vergleichsbeispiel V1

I. Verwendete Substanzen

I.1. Herstellung von Poly-N-vinylformamid (Homopolymere)

- 20 Die Herstellung von Poly-N-vinylformamid erfolgte durch radikalische Polymerisation; vgl. „Kinetics and modelling of free radical polymerization of N-vinylformamide“, L. Gu, S. Zhu, A.N. Hrymak, R.H. Pelton, *Polymer* 2001, 42, 3077.

- 25 Die Hydrolyse bzw. partielle Hydrolyse erfolgt anschließend bei 80°C mit 25 Gew.-% Natronlauge.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Polystyrol als Standard. Die Bestimmung des Hydrolysegrades erfolgte titrimetrisch.

30

Tabelle 1: Übersicht über die in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Vorbehandlungsverfahrens beispielhaft eingesetzten Poly-N-vinylformamide

Polyvinylformamid	Hydrolysierte Amidgruppen nach Schritt (a2) [mol-%]	M <sub>w</sub> [g/mol]
P1	0	30.000
P2	10	400.000
P3	30	400.000
P4	60	400.000
P5	0	400.000

## I.2. Herstellung von Copolymeren des N-Vinylformamids

## Herstellung P7

In einem 2-Liter-Dreihalskolben wurden 550 g destilliertes Wasser und 34 g N-Vinylimidazol vorgelegt und auf 75°C erwärmt. Man gab unter Rühren über einen Zeitraum von 2 Stunden eine Mischung von 138,8 g N-Vinylformamid und 170 g N-Vinylpyrrolidon tropfenweise zu. Gleichzeitig begann man, tropfenweise eine Lösung von 1,7 g Azobisisobutyronitril in 100 g destilliertem Wasser zuzugeben. Nach 3 Stunden war die Zugabe der wässrigen Lösung von Azobisisobutyronitril sowie der Mischung von N-Vinylformamid und N-Vinylpyrrolidon beendet. Man rührte weitere zwei Stunden bei 75°C und erhielt eine farblose, klare viskose Lösung.  $M_w$  (GPC): 620.000 g/mol, Feststoffgehalt: 20,1 Gew.-%.

Zur Herstellung von P6, P8 und P9 wurde jeweils wie oben beschrieben vorgegangen, wobei stets die Gesamtmenge an Comonomeren 342,8 g betrug und stets N-Vinylimidazol vorgelegt und das oder die Comonomeren N-Vinylformamid bzw. N-Vinylpyrrolidon zugegeben wurden. Die Molekulargewichte findet man in Tabelle 1a.

Es handelt sich jeweils um statistische Copolymere.

Tabelle 1a: Übersicht über die in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Vorbehandlungsverfahrens beispielhaft eingesetzten Poly-N-vinylformamid-Copolymere

Polyvinylformamid-Copolymer	Comonomere [Gew.-%]			$M_w$ [g/mol]
	VFA	NVP	NVI	
P6	80	-	20	580.000
P7	40	50	10	620.000
P8	90	-	10	590.000
P9	20	40	40	610.000

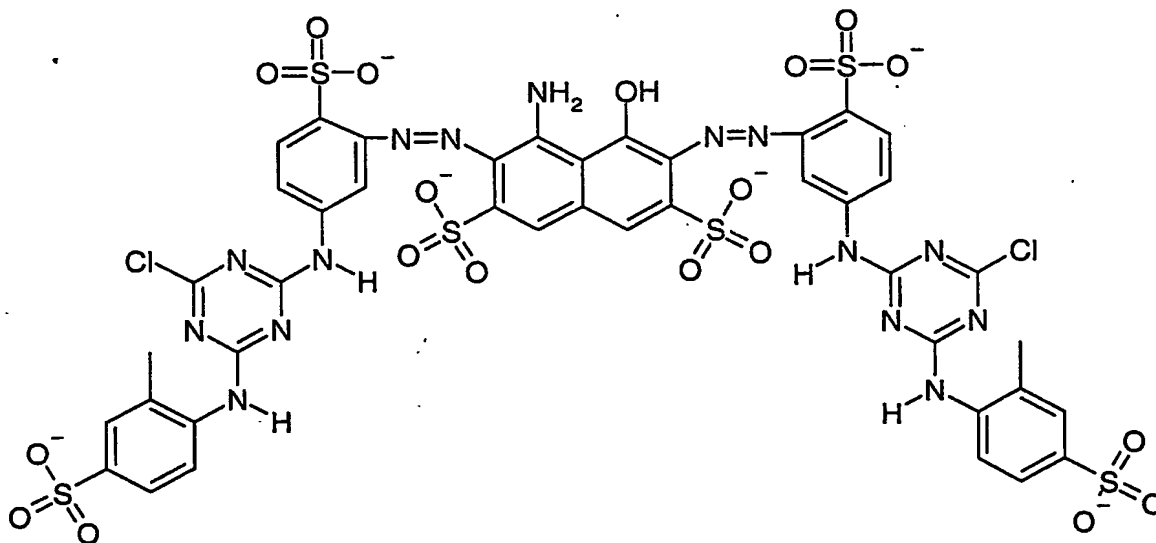
Abkürzungen: NVFA: N-Vinylformamid, NVP: N-Vinylpyrrolidon, NVI: N-Vinylimidazol  
Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf die Gesamtmasse an Poly-N-Vinylformamid-Copolymer

P8 wurde als wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt 19,7 Gew.-%, P9 als wässrige Lösung mit Feststoffgehalt 25,1 Gew.-% eingesetzt.

## I.3. Verwendete Farbstoffe:

Farbstoff 1: Hexanatriumsalz des unten abgebildeten Farbstoffs:

5



Farbstoffmischung 2: je 33,3 Gew.-%

10 Colour Index Reaktiv Gelb 208

Colour Index Reaktiv Rot 268

Colour Index Reaktiv Blau 263

Farbstoffmischung 3: je 33,3 Gew.-%

15 Colour Index Reaktiv Orange 84

Colour Index Reaktiv Rot 141

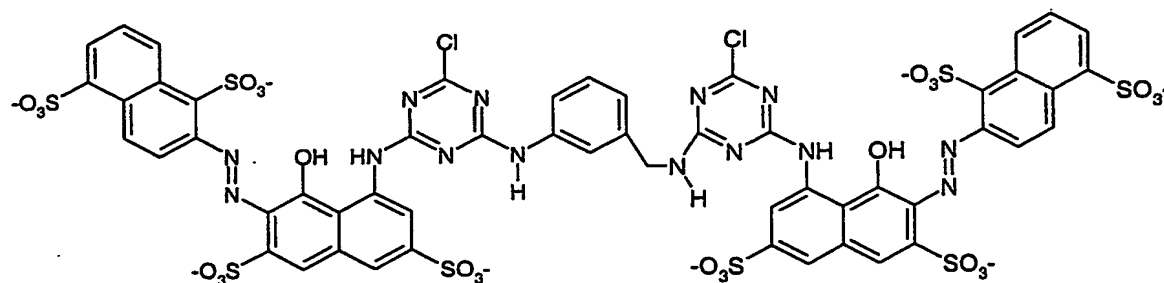
Colour Index Reaktiv Blau 160

Farbstoff 4:

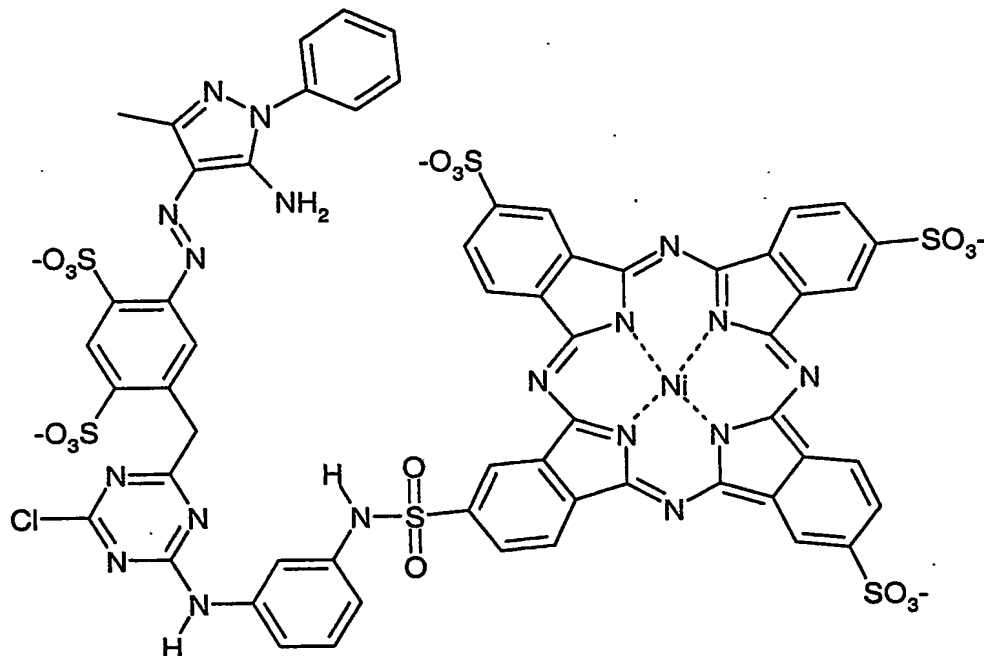
20 Colour Index Reaktiv Blau 71

Farbstoff 5:

Octanatriumsalz von



Farbstoff 6: Pentanatriumsalz von



## 5 I.4. Verwendete Fixiermittel

Fixiermittel F1: Methylpolyethylenglykol-modifiziertes trimeres Hexamethylendiisocyanat, hergestellt nach EP-B 0 206 059, Beispiele 1 und 2, als 70 Gew.-% Lösung in Propylencarbonat. Einsatzmengen sind stets auf gesamte Lösung bezogen.

Fixiermittel F2: Trimethylolpropantris-(betaaziridino)-propionat

10

II. Allgemeine Vorschriften zur erfindungsgemäßen Vorbehandlung von zellulosehaltigem Gewebe mit Poly-N-Vinylformamid und zum Färben

II.1. Allgemeine Vorschrift zur erfindungsgemäßen Vorbehandlung von zellulosehaltigem Gewebe mit Poly-N-Vinylformamid

15

X g Poly-N-Vinylformamid gemäß den Tabellen 1 und 2 wurde in 100 ml Wasser gelöst. Anschließend wurde mittels eines Foulards (Hersteller Fa. Mathis, Typ Nr. HVF12085) ein zellulosehaltiges Textil (100 % Baumwollwebware, Flächengewicht 160 g/m<sup>2</sup> gebleicht, färbefertig) mit der so erhaltenen Polymer-Lösung getränkt. Die Flottenaufnahme betrug zwischen 50 und 85 Gew.-%, bezogen auf das Warengewicht. Anschließend wurde das Gewebe bei 80°C 5 Minuten lang getrocknet.

20

Das erfindungsgemäß vorbehandelte Textil wurde dann mit 3 g/l Natronlauge im Flottenverhältnis von 1:20 bei 70°C behandelt, anschließend wurde zweimal mit Wasser (25°C) gespült und anschließend mit einer wässrigen Lösung, die 1,5 g/l Citronensäure enthielt, neutralisiert (jeweils Flottenverhältnis 1:20, Behandlungsdauer 10 min bei

25



30°C). Das erfindungsgemäß vorbehandelte Textil wurde bei 95°C im Umlufttrockenschrank getrocknet.

5 Zur Durchführung des Vergleichsbeispiels wurde wie oben beschrieben vorgegangen, jedoch Poly-N-Vinylformamid weggelassen.

## II.2 Allgemeine Vorschrift zur Färbung des vorbehandelten zellulosehaltigen Gewebes aus II.1

- 10 Es wurde eine wässrige Färbeflotte hergestellt aus 1 g/l Reaktivfarbstoff, 1 g/l 1-Hydroxymethylidenbisphosphonsäure, 1 g/l para-Nitrobenzolsulfonsäurenatriumsalz und 60 g/l Kochsalz sowie Wasser. 100 ml Färbeflotte wurden mit 10 g erfindungsgemäß vorbehandelten Textils versetzt und in eine Färbeflotte überführt. Die Färbeflotte wurde verschlossen und in einen Färbepapparat (Ahiba Labomat) eingesetzt, der auf 50°C vorgewärmt war. Anschließend wurde innerhalb von 15 min auf 82°C aufgeheizt und weitere 30 min bei 82°C gefärbt. Dann wurde die Färbeflotte aus dem Färbepapparat entnommen, geöffnet und der Färbeflotte 1,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, gelöst in 10 ml Wasser, zugesetzt und homogenisiert. Die Färbeflotte wurde dann verschlossen, in den Färbepapparat eingesetzt und zur Fixierung des Farbstoffs weitere 60 min bei 82°C gehalten. Anschließend wurde innerhalb von 5 Minuten auf ca. 30°C abgekühlt, die Färbeflotte geöffnet und das erfindungsgemäß gefärbte Textil entnommen, welches dann 5 min bei 60 bis 70°C unter fließendem Wasser gespült wurde.
- 20 Nach dem Spülen wurde das erfindungsgemäß gefärbte Textil in einem Flottenverhältnis von 1:10 mit einer Lösung von 2 g/l Polyacrylsäure-Na-Salz (M<sub>w</sub> 70.000 g/mol) bei einem pH-Wert von 8,5 über eine Dauer von 15 min bei 98°C geseift. Im Anschluss daran wurde einmal 5 min bei 60 bis 70°C und anschließend 5 min bei 20 bis 35°C unter fließendem Wasser gespült und danach bei 80°C im Umlufttrockenschrank 20 Minuten lang getrocknet.
- 30 Man erhielt erfindungsgemäß gefärbtes Textil gemäß Beispiel 1 bis 16 (Tabelle 2) und ein Vergleichstextil gemäß Vergleichsbeispiel V1. Die erfindungsgemäßen Textilien gemäß Beispiel 1 bis 16 zeigten eine brillante Färbung. Schnitte zeigten, dass die Fasern – anders als bei Vergleichstextil gemäß Vergleichsbeispiel V1 – gleichmäßig durchgefärbt war und keine Ringfärbung aufwies.

Tabelle 2: Ergebnisse des erfindungsgemäßen Vorbehandlungsverfahrens, des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens und von Vergleichsexperimenten (V1) mit Farbstoff 1

Beispiel Nr.	V1	1	2	3	4
Poly-N-Vinylformamid	-	P1	P1	P1	P1
Einsatzmenge X [g]	-	0,625	1,25	2,5	5,0
Flottenaufnahme [Gew.-%]	-	80	80	80	80
Waschechtheit (ISO 105 C03)	4-5	5	5	5	5
Farbtiefe (V1 = 100%)	100	n.b.	n.b.	n.b.	135,1

5

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	5	6	7	8
Poly-N-Vinylformamid	P2	P2	P2	P2
Einsatzmenge X [g]	0,625	1,25	2,5	5,0
Flottenaufnahme [Gew.-%]	80	80	80	80
Waschechtheit (ISO 105 C03)	4 - 5	4 - 5	5	5
Farbtiefe (V1 = 100%)	n.b.	n.b.	n.b.	137,2

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	9	10	11	12
Poly-N-Vinylformamid	P3	P3	P3	P3
Einsatzmenge X [g]	0,625	1,25	2,5	5,0
Flottenaufnahme [Gew.-%]	80	80	80	80
Waschechtheit (ISO 105 C03)	5	4 - 5	5	5
Farbtiefe (V1 = 100%)	n.b.	n.b.	n.b.	139,0

10

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	13	14	15	16
Polymer	P4	P4	P4	P4
Einsatzmenge X [g]	0,625	1,25	2,5	5,0
Flottenaufnahme [Gew.-%]	80	80	80	80
Waschechtheit (ISO 105 C03)	4 - 5	5	5	5
Farbtiefe (V1 = 100%)	n.b.	n.b.	n.b.	135,6

n.b.: nicht bestimmt

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	17	18	19	20	21
Poly-N-Vinylformamid	P5	P5	P5	P5	P5
Einsatzmenge X [g]	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Farbstoff / -mischung Nr.	2	3	4	5	6
Einsatzmenge Farbstoff / -mischung [Gew.-%]	6	6	2	2	2
Waschechtheit (ISO 105 C03)	4 - 5	5	5	4 - 5	5
Flottenaufnahme [Gew.-%]	80	80	80	80	80
Waschechtheit (ISO 105 C03)	4 - 5	5	5	4 - 5	4 - 5
Farbtiefe [%]	108	112	108	106	107

Die Farbtiefe einer gefärbten, ohne Polymer vorbehandelten Textilprobe wird jeweils als 100% bezeichnet.

### III. Allgemeine Vorschriften zur erfindungsgemäßen Vorbehandlung von zellulosehaltigem Textil unter Verwendung von Poly-N-Vinylformamid-Copolymer

#### III.1. Erfindungsgemäße Vorbehandlung ohne Fixiermittel

- 10 50 g Poly-N-vinylformamid-Copolymer bzw. 50 g wässrige Lösung von Poly-N-vinylformamid-Copolymer gemäß Tabelle 1a wurden mit Wasser auf 1000 ml Färbeflotte aufgefüllt. Anschließend wurde mittels eines Foulards (Hersteller Fa. Mathis, Typ Nr. HVF12085) ein zellulosehaltiges Textil (100 % Baumwollwebware, Flächengewicht 160 g/m<sup>2</sup>, gebleicht, färbefertig) mit der so erhaltenen Färbeflotte getränkt. Die Flottenauf-
- 15 nahme betrug zwischen 50 und 85 Gew.-%, bezogen auf das Warengewicht. Anschließend wurde das vorbehandelte Textil bei 80°C 5 Minuten lang getrocknet.

#### III.2 Erfindungsgemäße Vorbehandlung mit Fixiermittel

- 20 50 g Poly-N-vinylformamid-Copolymer bzw. 50 g wässrige Lösung von Poly-N-vinylformamid-Copolymer gemäß Tabelle 1a und 1,5 g Fixiermittel gemäß Tabelle 3 wurden mit Wasser auf 1000 ml Färbeflotte aufgefüllt. Anschließend wurde mittels eines Foulards (Hersteller Fa. Mathis, Typ Nr. HVF12085) ein zellulosehaltiges Textil (100 % Baumwollwebware, Flächengewicht 160 g/m<sup>2</sup>, gebleicht, färbefertig) mit der so
- 25 erhaltenen Färbeflotte getränkt. Die Flottenaufnahme betrug 80 Gew.-%, bezogen auf das Warengewicht. Anschließend wurde das vorbehandelte Textil bei 160°C 3 Minuten lang getrocknet und dadurch thermisch fixiert.

#### III.3 Färbung von vorbehandeltem Textil gemäß II.1 bzw. II.2

30

Es wurde eine wässrige Färbeflotte hergestellt aus 2 g/l Farbstoff Nr. 4, 1 g/l 1-Hydroxymethylenbisphosphonsäure, 1 g/l para-Nitrobenzolsulfonsäurenatriumsalz,

## 17

- Kochsalz gemäß Tabelle 3 sowie Wasser. 100 ml Färbeflotte wurden mit 10 g erfindungsgemäß vorbehandelten Textils versetzt und in eine Färbeflotte überführt. Die Färbeflotte wurde verschlossen und in einen Färbeapparat (Ahiba Labomat) eingesetzt, der auf 50°C vorgewärmt war. Anschließend wurde innerhalb von 15 min auf 82°C aufgeheizt und weitere 30 min bei 82°C gefärbt. Dann wurde die Färbeflotte aus dem Färbekessel entnommen, geöffnet und der Färbeflotte 1,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, gelöst in 10 ml Wasser, zugesetzt und homogenisiert. Die Färbeflotte wurde dann verschlossen, in den Färbeapparat eingesetzt und zur Fixierung des Farbstoffs weitere 60 min bei 82°C gehalten. Anschließend wurde innerhalb von 5 Minuten auf ca. 30°C abgekühlt, die Färbeflotte geöffnet und das erfindungsgemäß gefärbte Textil entnommen, welches dann 5 min bei 60 bis 70°C unter fließendem Wasser gespült wurde.

- Nach dem Spülen wurde das erfindungsgemäß gefärbte Textil in einem Flottenverhältnis von 1:10 mit einer Lösung von 2 g/l Polyacrylsäure-Na-Salz (M<sub>w</sub> 70.000 g/mol) bei einem pH-Wert von 8,5 über eine Dauer von 15 min bei 98°C geseift. Im Anschluss daran wurde einmal 5 min bei 60 bis 70°C und anschließend 5 min bei 20 bis 35°C unter fließendem Wasser gespült und danach bei 80°C im Umlufttrockenschrank 20 Minuten lang getrocknet.

- Zur Durchführung der Vergleichsbeispiele ging man jeweils von nicht vorbehandeltem Textil aus.

- Man erhielt erfindungsgemäß gefärbtes Textil gemäß Beispiel 17 bis 24 (Tabelle 3) und Vergleichstextilien gemäß Vergleichsbeispielen V2 bis V6 (Tabelle 4). Die erfindungsgemäßen Textilien gemäß Beispiel 17 bis 24 zeigten eine brillante Färbung. Schnitte zeigten, dass die Fasern – anders als bei Vergleichstextil gemäß den Vergleichsbeispielen V2 bis V6 – gleichmäßig durchgefärbt war und keine Ringfärbung aufwies.

- Die Werte für L, A, B und Delta E wurden nach CIELAB bestimmt.

Tabelle 3: Färbung von vorbehandeltem Textil

Beispiel Nr.	17	18	19	20
Poly-N-vinylformamid-Copolymer	P6	P7	P8	P9
Kochsalz [g/l]	20	20	20	20
Fixiermittel	-	-	-	-
L	56,48	56,85	57	55,51
A	-28,08	-28,26	-27,53	-27,23
B	-34,26	-34,42	-32,87	-33
Delta E	0,93 / 5	1,27 / 5	0,8 / 3	1,34 / 3

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	17	18	19	20
Poly-N-vinylformamid-Copolymer	P8	P9	P8	P9
Kochsalz [g/l]	20	20	0	20
Fixiermittel	F1	F1	F2	F2
L	55,56	54,3	56	52,99
A	-27,33	-26,11	-27,22	-26,22
B	-34,16	-33,5	-34,29	-35,79
Delta E	1,36 / 3	1,32 / 4	1,21 / 3	1,97 / 4

Tabelle 4: Vergleichsbeispiele: Färbung von nicht vorbehandeltem Textil

Beispiel Nr.	V2	V3	V4	V5	V6
Poly-N-vinylformamid-Copolymer	-	-	-	-	-
Kochsalz [g/l]	-	20	40	80	70
Fixiermittel	-	-	-	-	-
L	64,07	60,54	56,59	53,94	55,75
A	-27,79	-28,54	-27,88	-27,09	-28,43
B	-29,23	-31,39	-33,46	-34,3	-33,8
Delta E	-	-	-	-	-

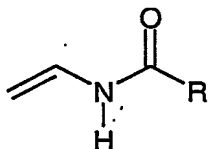
## Zusammenfassung

## Verfahren zur Vorbehandlung von zellulosehaltigem Textil

- 5 Verfahren zum Vorbehandlung von zellulosehaltigem Textil, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Behandlung von zellulosehaltigem Textil mit einer Lösung von Polymer oder Copolymer, das erhältlich ist durch  
(a1) Polymerisation oder Copolymerisation von N-Vinylamid der allgemeinen Formel I,

10



wobei

R gewählt wird aus Wasserstoff und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, und

(a2) gegebenenfalls partielle Hydrolyse,

- 15 b) optional Trocknung des behandelten Textils, und  
c) optional Verseifung zumindest eines Anteils der Amidgruppen,  
wobei man mindestens einen der Schritte (a2) und (c) durchführt.